

# Brennendes Eis

## Vorkommen, Dynamik und Umwelteinflüsse von Gashydraten

von Erwin Suess, Kiel und Gerhard Bohrmann, Bremen



Abb. 1: Brennendes Eis. Gashydratbrocken an Bord eines Forschungsschiffes kurz nach ihrer Bergung vom Meeresboden. Die Gashydrate werden instabil und zerfallen zu Wasser und Methan. Das frei werdende Methan entweicht und verbrennt mit konstanter Flamme, wenn es entzündet wird.  
Foto: GEOMAR

Wasser und Gase, wie Methan, Kohlendioxid oder Stickstoff verbinden sich bei hohem Druck und niedrigen Temperaturen zu festen eisähnlichen Verbindungen, die als Gashydrate bezeichnet werden. Bereits 1810 gelang es dem englischen Naturforscher Sir Humphrey Davy, eher zufällig, ein Gashydrat herzustellen, indem er Chlor durch kaltes Wasser perlen ließ. Im Laufe des 19. Jahrhunderts wurden dann Dutzende von Gashydraten entdeckt, unter ihnen auch das Methanhydrat. Danach galten sie als eine chemische Kuriosität und wurden wissenschaftlich kaum beachtet.

Erst in den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts schenkte man den Gashydratverbindungen wieder größere Beachtung. Die Öl- und Gasindustrie hatte Probleme mit ihren Pipelines. Es stellte sich heraus, dass sich in den Wintermonaten in Sibirien und der kanadischen Arktis häufig festes Methanhydrat aus dem unter Druck stehenden feuchten Erdgas bildete und die Leitungssysteme verstopfte.

Aufgrund theoretischer Überlegungen hatten russische Wissenschaftler in den 1970er Jahren die Existenz von natürlichen Vorkommen von Methanhydraten auf unserem Planeten postuliert, aber kaum jemand wollte daran

glauben. Erst nachdem es wiederum russischen Meeresforschern gelang vom Boden des Schwarzen Meeres und des Kaspischen Meeres Gashydrate heraufzuholen, stand deren geowissenschaftlicher Untersuchung nichts mehr im Wege. Ein wichtiger Meilenstein dabei gelang in den 1980er Jahren durch das Erbohren von Gashydrat aus mehreren Hundert Metern Tiefe unterhalb des Meeresbodens vor Mittelamerika durch das berühmte Tiefseebohrschiff GLOMAR CHALLENGER.

Niemand ahnte damals wie umfangreich ihre Verbreitung auf der Erde ist, vor allem im Meeresboden entlang der Kontinentalränder und welchen Einfluss auf die Umwelt sie haben.

Wichtige Fragen sind heute:

- Wo kommen natürliche Methanhydrate vor?
- Welchen Einfluss haben sie auf das Klima?
- Welche Bedeutung haben sie für den Kohlenstoffkreislauf?
- Welche Rolle spielen sie als Substrat bei einer Reihe von geologisch-biologisch-geochemischen Prozessen am Meeresboden?
- Und natürlich: Lassen sich die weltweit verbreiteten Gashydrate als Energieträger nutzen?

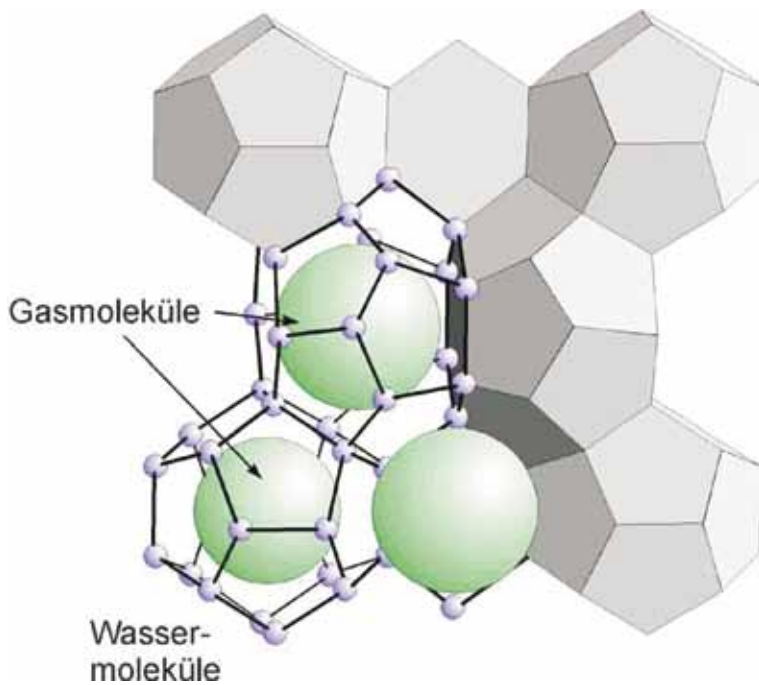


Abb. 2: Die Gashydratstruktur (hier Struktur I) besteht aus Wasserkäfigen, die Gasmoleküle einschließen. Die Wassermoleküle bilden in charakteristischer Weise die Eckpunkte der Käfige in denen je ein Gasmolekül (Methan, Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff oder andere Gase) Platz findet. In der Natur treten mehrere Käfigtypen mit unterschiedlichen Volumina auf, so dass unterschiedliche Gasmoleküle eingebaut werden und zur Stabilisierung der Gashydratstruktur beitragen. Abb. aus Suess et al., 1999.

### Struktur und Molekülaufbau

Bei den Gashydraten bilden Wassermoleküle, als so genannte Struktur-moleküle, ein Gerüst von Käfigen in denen Gase, als Gastmoleküle, eingeschlossen sind. Die Gashydrate werden deshalb auch Einschluss- oder Käfigverbindungen oder Clathrate (lat.: clatratus = Käfig) genannt. Je nach Häufigkeit in der Umgebung können verschiedene Gasmoleküle gleichzeitig in getrennte Käfige der Struktur-moleküle eingebaut werden. Neben Methan treten in der Natur vor allem Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid und seltener höhere Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan bis Butan auf.

Abbildung 2 zeigt ein Gerüst aus Wassermolekülen, in das Gasmoleküle eingeschlossen sind. Die Anordnung der Gerüststrukturen ist vielfältig und bildet die Grundlage der kristallographischen Charakterisierung der Clathrate. Bisher sind drei Kristallstrukturen von Gashydraten bekannt, von denen die beiden Strukturen I und II kubisch (würfelförmig) und die dritte Struktur (auch H genannt), wie Eis hexagonal (sechseckig) ist.

Die Struktur der Gashydrate kann dabei als eine Packung von Polyederkäfigen aufgefasst werden. Alle drei Strukturen kommen in der Natur vor, wobei die Struktur I am häufigsten ist. Sie besteht aus acht Käfigen in einer

Elementarzelle: sechs große und zwei kleine Käfige. In den Käfigen der Struktur I können Gasmoleküle mit einem relativ kleinen Durchmesser Platz finden, zum Beispiel Methan, Kohlendioxid oder Schwefelwasserstoff. Diese Kristallstruktur ist in der Natur vorwiegend an das Vorkommen von biogenem, also aus organischem Kohlenstoff entstandenem Gas gebunden. Meist handelt es sich dabei um Methan, das in den Sedimenten der Ozeanbecken und Kontinentalhänge weit verbreitet ist.

Die Struktur II enthält 24 Käfige in der Elementarzelle, sechzehn kleine und acht große, wobei die letztgenannten Käfige größer sind als in der Struktur I. Deshalb bieten sie Platz für größere Gasmoleküle, wie zum Beispiel Butan, i-Butan oder Propan. Ihr Vorkommen ist meist auf Gebiete mit thermogener Gasbildung in Sedimenten beschränkt, weil hierbei größere Gasmoleküle häufiger sind als bei biogenen Gasen. Die kompliziertere Struktur H enthält neben kleineren Käfigen auch einen Käfigtypus, der sehr großen Gasmolekülen Platz bietet, z.B. Methylcyclohexan.

### Stabilitätsverhalten und weltweite Verbreitung

Neben dem Vorhandensein ausreichender Mengen von Gas und Wasser sind Druck und Temperatur die ent-

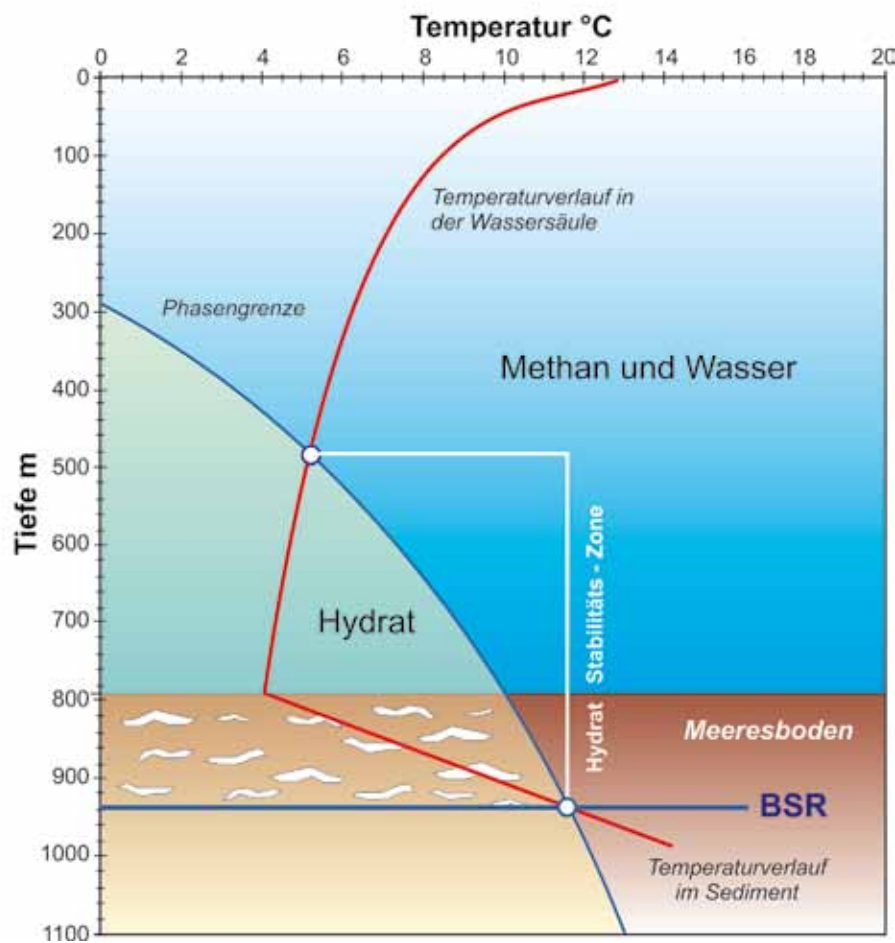


Abb. 3: Stabilitätsverhalten und Vorkommen von Methanhydrat im Ozean in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. In dem Stabilitätsdiagramm ist der Druck bereits in eine Tiefenfunktion, Meter unterhalb der Meeresoberfläche, umgewandelt. Die blaue Kurve zeigt die Phasengrenze für reines Methanhydrat und trennt das Stabilitätsfeld des Hydrat von dem des Methangases. Für das Vorkommen von Gashydrat ist der Temperaturverlauf mit der Tiefe (rote Linie) von Bedeutung. Im dargestellten Beispiel aus dem Nordostpazifik beginnt die Hydrat-Stabilitäts-Zone in 480 m Wassertiefe und endet bei ca. 940 m Tiefe im Sediment. Abb. aus Suess et al., 1999.

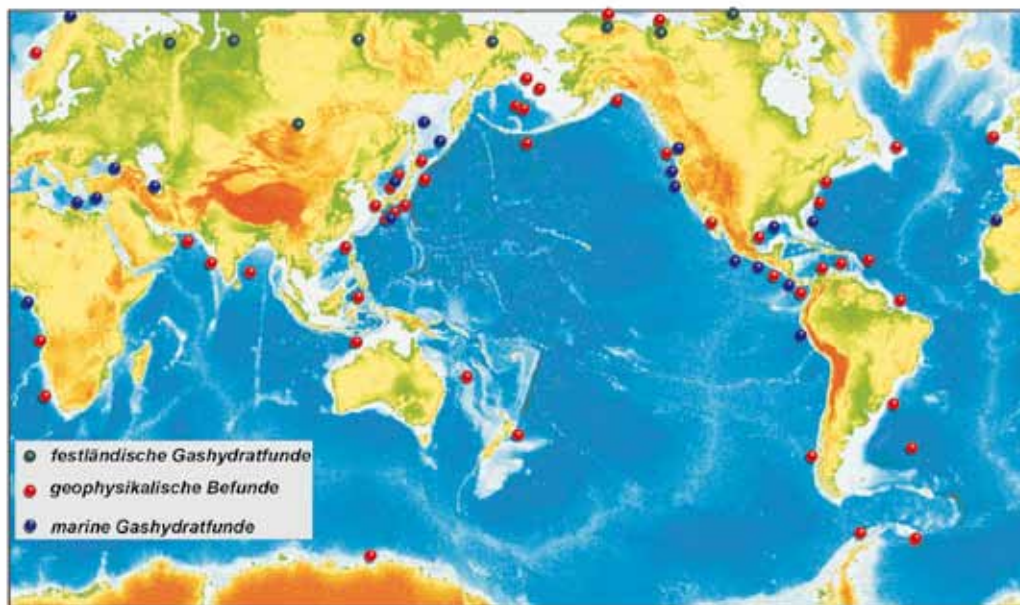


Abb. 4: Weltweite Verbreitung der Gashydratvorkommen im Bereich der Dauerfrostböden an Land (grüne Punkte) und entlang der Kontinentalränder im Ozean. Die überwiegende Zahl der Vorkommen im marinen Bereich wurden mit geophysikalischen Methoden nachgewiesen (rote Punkte), während Gashydratfunde am Meeresboden und direkte Beprobungen durch Bohrungen (blaue Punkte) seltener sind. Abb. aus Suess et al., 1999.



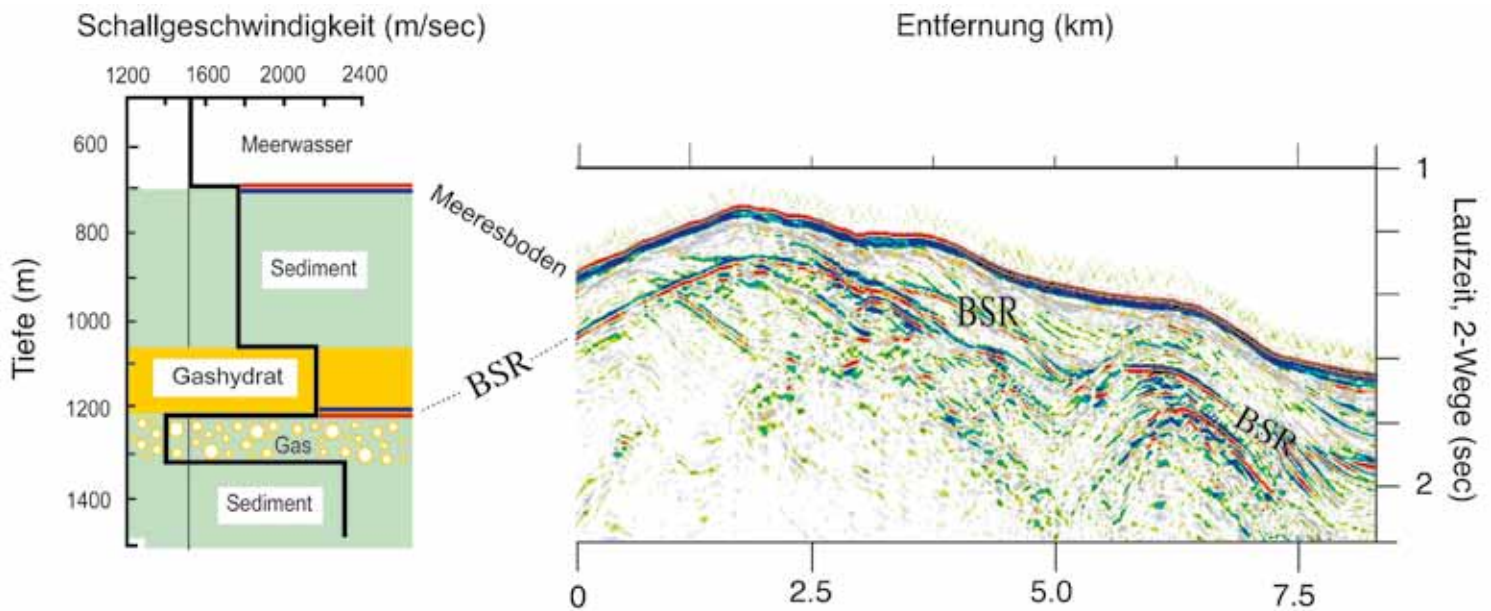


Abb. 5: Seismische Aufzeichnung gashydratführender Sedimentschichten am Beispiel des Hydratrückens vor Oregon (rechts). Der Boden-simulierende Reflektor (BSR) zeigt die Untergrenze der Hydratstabilität an, wobei seine unterschiedlich starke Ausbildung von der Menge an freiem Gas unterhalb des BSR abhängig ist. Das Modell der seismischen Geschwindigkeit (links) zeigt den starken Kontrast der Schallgeschwindigkeiten im Bereich des BSRs (aus Bohrmann et al., 2001).

scheidenden Faktoren bei der Bildung von Gashydraten, denn sie sind nur bei hohem Druck und relativ niedrigen Temperaturen stabil. Abbildung 3 zeigt den Temperatur- und Druckbereich, in dem Methanhydrate im Meer stabil sind. Hierbei entsprechen zehn Meter Wassertiefe einem Bar hydrostatischem Druck; im Sediment kommt der lithostatische Druck durch die Auflast der abgelagerten Schichten hinzu, so dass die Tiefe nicht exakt dem Gesamtdruck zugeordnet werden kann. Mit Ausnahme der polaren Gebiete, wo an der Oberfläche Wassertemperaturen um den Gefrierpunkt herrschen, kommen Gashydrate im übrigen Ozean nur in Tiefen unterhalb von 500 Metern vor. Da die Temperatur im Meeresboden stark ansteigt, sind Gashydrate nur bis zu einer bestimmten Tiefe im Sediment stabil. Diese Zone wird »Stabilitätsfenster« genannt. Außerhalb dieses Fensters liegt nur freies Gas und Wasser vor.

Gashydrate können über 1.000 Meter tief im Meeresboden vorkommen. In Wassertiefen von 5.000 Metern liegt der Meeresboden normalerweise so weit von den Kontinentalhängen entfernt, dass nicht mehr genügend Methan im Sediment entsteht. Die Bildung von Gashydraten wird ozeanwärts also durch die mangelnde Verfügbarkeit von Methan begrenzt.

Die Verfügbarkeit von Methan hängt von der Sedimentzusammensetzung und der Ablagerungsgeschwindigkeit ab. Für die Bildung von Methan ist ein hoher Gehalt an organischem Kohlenstoff entscheidend, meistens Reste von Plankton. Außerdem muss die Ablagerungsgeschwindigkeit einen gewissen Schwellenwert überschreiten. Ist sie zu gering, entsteht kein Methan, da aus dem freien

Wasser genügend Sauerstoff oder Sulfat zum Abbau des organischen Materials in das Sediment gelangt. Ist die Ablagerungsgeschwindigkeit höher, gelangen nicht genug Sauerstoff oder Sulfat ins Sediment, so dass der mikrobielle Abbau auf Fermentation bzw. Karbonatreduktion umschaltet; zwei Reaktionen, deren Endprodukt biogenes Methan ist.

Diese Vorbedingungen (hoher Druck, begrenzter Temperaturbereich, hoher Kohlenstoffgehalt und hohe Sedimentationsrate) erklären, dass Gashydrate bevorzugt entlang der Kontinentalränder vorkommen (Abb. 4). Hier sorgt eine starke Primärproduktion für hohe Gehalte an organischem Material im Sediment. Dies wird dann durch die hohen Sedimenteinträge aus dem nahe gelegenen Kontinentalbereich zugeschüttet. So wurden Gashydrate bisher an circa 20 Stellen entlang der Kontinente beprobt oder durch geochemische Analysen wie zum Beispiel Chlorid-Anomalien im Porenwasser von Sedimenten nachgewiesen.

An mindestens 80 Stellen, ebenfalls an Kontinentalrändern, wird die Existenz von Gashydraten anhand geophysikalischer Registrierung vermutet. Da gashydratführende Schichten eine charakteristische Schallausbreitung besitzen, ist die geophysikalische Kartierung der Vorkommen im Meeresboden zuverlässig und ohne zu großen Aufwand möglich.

### Wie viel Gashydrat gibt es?

An der Grenzfläche von hydrathaltigen Sedimenten zu solchen mit freiem Methan verändern sich die Lauf-

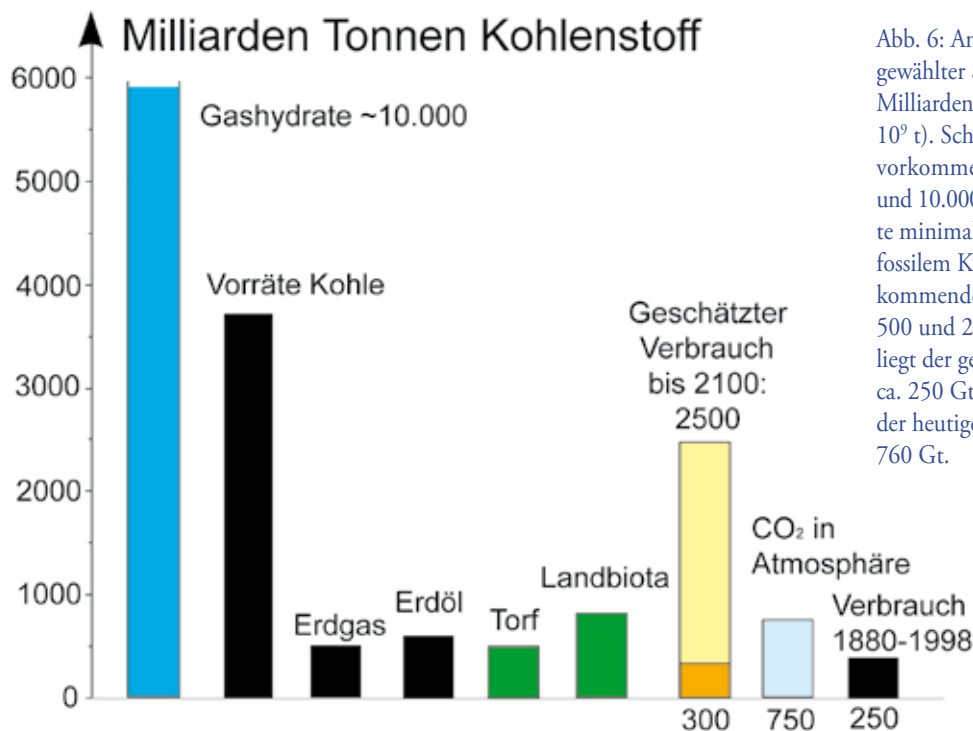
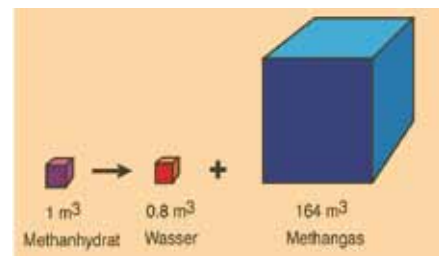


Abb. 6: Anteile von Kohlenstoff aus-  
gewählter Speichergrößen der Erde in  
Milliarden Tonnen (Gigatonnen; 1 Gt =  
10<sup>9</sup> t). Schätzungen globaler Gashydrat-  
vorkommen bewegen sich zwischen 5.000  
und 10.000 Gt Kohlenstoff. Der geschätz-  
te minimale bzw. maximale Verbrauch an  
fossilem Kohlenstoff als Energieträger im  
kommenden Jahrhundert liegt zwischen  
500 und 2.500 Gt; im Vergleich dazu  
liegt der gesamte bisherige Verbrauch bei  
ca. 250 Gt; der Gehalt an Kohlenstoff in  
der heutigen Atmosphäre als CO<sub>2</sub> beträgt  
760 Gt.

Abb. 7: Vergleich von einer  
Volumeneinheit (1 m<sup>3</sup>) Methan-  
hydrat und dem darin gespei-  
cherten 164-fachen Volumen an  
Methangas.



zeiten von Schallwellen und bilden den Boden-Simulierenden-Reflektor (BSR). Diese Eigenschaft wird genutzt, um Gashydratvorkommen aufzuspüren und ihre Größe abzuschätzen. Hierbei ist der Wechsel von hoher Schallgeschwindigkeit der hydrathaltigen Sedimente zu langsameren Geschwindigkeiten von seismischen Wellen innerhalb der gashaltigen Sedimente entscheidend. Diese Beziehung ist in Abbildung 5 dargestellt. Der Reflektor tritt in Tiefen bis zu 1.000 Metern unterhalb des Meeresbodens auf und zeigt die Untergrenze der Hydrat-Stabilitäts-Zone an. Dementsprechend sind Gashydrate oberhalb des BSR zu erwarten, darunter existiert freies Gas (siehe auch Abb. 3).

BSR-Horizonte verschiedener Art wurden im Rahmen des *Ocean Drilling Program* an den Kontinentallhängen vor Peru, Chile, Costa Rica, Oregon/Washington und am Blake-Rücken vor North Carolina erbohrt. Obwohl noch nicht alle Details verstanden sind, scheint die Bedeutung des freien Gases unterhalb der Zone der Gashydrate entscheidend für die Stärke und Ausbildung der BSR-Signaturen.

Die globale Erfassung der Gashydratvorkommen und Abschätzung der Hydratmengen beruht auf der seismischen Kartierung des BSR. Die Anwesenheit eines BSR zeigt die Existenz von Gashydraten in den seismisch vermessenen Ablagerungen an und seine Ausbildung gibt Aufschluss über die Menge. Man versucht die global vorhandene Menge an Methanhydraten zu schätzen, in dem die Sedimentmenge innerhalb der Hydrat-Stabilitäts-

Zone mit dem mittleren Hydratgehalt multipliziert wird. Der mittlere Hydratgehalt ist zwar nur ungenau bekannt, aber selbst vorsichtige Schätzungen ergeben immerhin eine Menge von 10.000 Gigatonnen an Methan-Kohlenstoff, wobei neuere Abschätzungen zum Teil die Menge nach unten korrigieren. Im Vergleich zu anderen Energieträgern aus organischem Kohlenstoff ist dieser Vorrat riesig (Abb. 6). So bewegen sich die Mengen an heute verfügbaren Kohle-, Erdöl- und Erdgaslagerstätten zusammen genommen um 5.000 Gigatonnen.

Zwischen 1880 und 1998 wurden etwa 250 Gigatonnen Kohlenstoff aus fossilen Energieträgern genutzt. Für den Verbrauch im nächsten Jahrhundert liegen die Schätzungen zwischen 500 und 2.500 Gigatonnen. Gashydrate besitzen einen hohen Brennwert, da sie pro Volumeneinheit sehr viel Methan enthalten (Abb. 7). Die Gashydrate stellen also ein enormes Energiepotenzial für die Zukunft dar. Um sie nutzen zu können, müssen jedoch Fördermethoden entwickelt werden, die einen wirtschaftlichen und umweltschonenden Abbau sowohl im marinen als auch im Permafrostbereich garantieren.

Da Methan ein sehr wirksames Treibhausgas ist, muss verhindert werden, dass Methan unkontrolliert in die

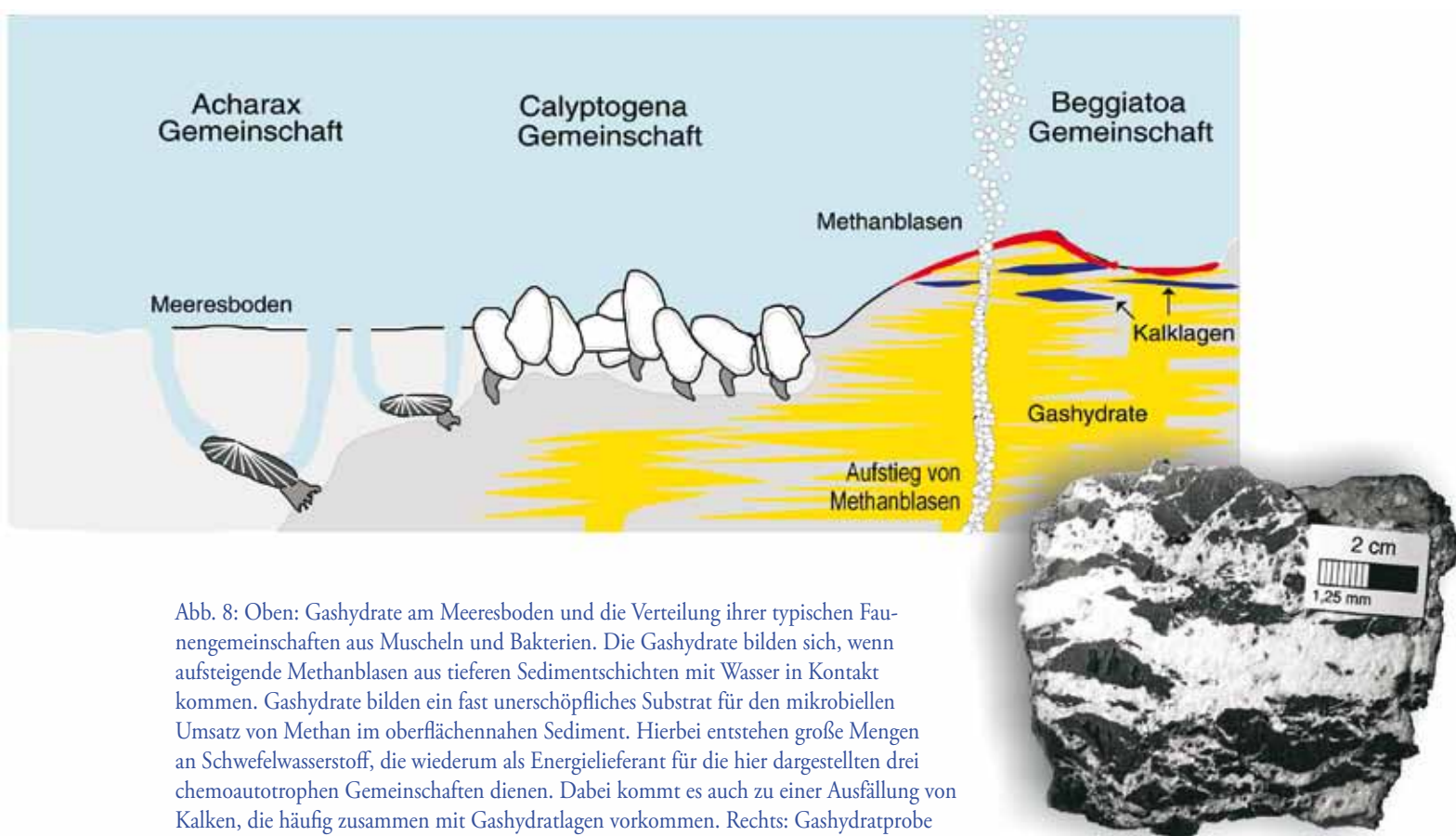


Abb. 8: Oben: Gashydrat am Meeresboden und die Verteilung ihrer typischen Faunengemeinschaften aus Muscheln und Bakterien. Die Gashydrate bilden sich, wenn aufsteigende Methanblasen aus tieferen Sedimentschichten mit Wasser in Kontakt kommen. Gashydrate bilden ein fast unerschöpfliches Substrat für den mikrobiellen Umsatz von Methan im oberflächennahen Sediment. Hierbei entstehen große Mengen an Schwefelwasserstoff, die wiederum als Energielieferant für die hier dargestellten drei chemoautotrophen Gemeinschaften dienen. Dabei kommt es auch zu einer Ausfällung von Kalken, die häufig zusammen mit Gashydratlagen vorkommen. Rechts: Gashydratprobe vom Meeresboden. Das Bild zeigt ein senkrecht zur Schichtung durchsägtes Handstück mit unterschiedlich dicken Lagen von weißem Gashydrat in dunklem Sediment. Das Sedimentgefüge wurde durch die Gashydratbildung völlig verändert (aus Suess et al., 1999).

Atmosphäre entweicht. Ohne eine Lösung der Treibhausproblematik durch aktiven Entzug von Kohlendioxid aus der Atmosphäre muss die Nutzung von Gashydraten im globalen Maßstab ein unrealistisches Vorhaben bleiben.

#### Methanhydrate vom Meeresboden: Oasen der Tiefsee

Oberflächennahe und so der wissenschaftlichen Bearbeitung zugängliche Gashydrate kommen selten vor, sind aber wichtig für das Verständnis ihrer Dynamik und Umwelteinflüsse.

Ein besonders gut ausgebildetes Vorkommen liegt auf dem Hydratrücken vor der nordamerikanischen Westküste. Wiederholt wurden hier große Mengen von Gashydraten aus 800 Metern Wassertiefe geborgen. Der Hydratrücken erstreckt sich 30 Kilometer in Nord-Süd Richtung und ist 15 Kilometer breit. Der Rücken ist am Rand zweier kollidierender Erdplatten entstanden. Auf dem südlichen Gipfel dieses Rückens kommen Gashydrate direkt am Meeresboden vor, zusammen mit einer speziellen Faunenvergesellschaftung von Muscheln und Bakterien-

matten sowie ausgedehnten Kalkbildungen (Abb. 8).

Dieses Untersuchungsgebiet ist inzwischen zu einem internationalen Schwerpunktgebiet der Gashydratforschung geworden. Die untersuchten Schichten zeigen ungleichmäßige Verzahnungen von meist weißem Gashydrat mit dem Sediment (Abb. 8, 9). Generell tritt Gashydrat in fein verteilten Adern bis hin zu massiven Lagen von mehreren Zentimetern bis Dezimetern Dicke auf. Aber auch andere Strukturen kommen vor. Ein für den Hydratrücken typisches Gefüge ist eine mit bloßem Auge erkennbare Blasenstruktur, mit häufig in horizontaler Richtung länglichen Poren von bis zu zwei Zentimetern Durchmesser. Mikroskopische Analysen an Dünnschnitten reiner Gashydrate zeigen ein poröses Mikrogefüge, wobei die Porengrößen im Mikrometerbereich liegen und sehr unterschiedlich ausgebildet sind. Diese Strukturen entstehen, wenn Gasblasen im Sediment aufsteigen. Dabei bilden sich bei Kontakt mit dem Porenwasser am Blasenrand dünne Lagen von Gashydrat. Sie werden im weiteren Verlauf zu dickeren Hydratbildungen. Solche aus dem Meeresboden aufsteigenden Gasblasen wurden von Tauchbooten und mit Robotern beobachtet, aber auch mit Echolotsystemen in der Wassersäule registriert.





Abb. 9: Frische Bruchfläche einer etwa 10 cm dicken Gashydratlage unmittelbar nach der Bergung vom Meeresboden.

Abb. 10 (rechte Seite): Gashydratkarbonat aus Sedimenten vom südlichen Gipfel des Hydrat Rückens mit zweilagigem Aufbau (Höhe beträgt 5 cm). Der untere Teil besteht aus zementierten Sedimentklasten, welche von einer gelblichen, rein aus Aragonit bestehenden Kalkschicht überlagert werden.

Bisher liegen Strukturanalysen von Gashydraten nur vom Hydratrücken vor. Da jedoch auch in anderen Gebieten Gasblasen am Meeresboden beobachtet wurden, ist es sehr wahrscheinlich, dass auch das am Meeresboden vorkommende Gashydrat durch aufsteigende Methanblasen gebildet wird. Dies ist von größter Bedeutung für den Transport von Methan aus dem Sediment direkt in den freien Ozean.

Die exponierten Vorkommen von Gashydrat am Meeresboden liefern Energie, Nahrung und Substrat für eine hoch-spezialisierte Organismengesellschaft, die ein eigenes Tiefsee-Ökosystem bildet. Drei bio-geochemische Reaktionsabläufe charakterisieren diese Oasen der Tiefsee: der Verbrauch von Methan durch Sulfatreduktion, die Schwefelwasserstoff-Chemosynthese und die Kalk-Ausfällung.

Die Muschelkolonien und die Bakterienmatten aus *Beggiatoa* (Abb. 8) nutzen über die Chemosynthese den Schwefelwasserstoff als Energiequelle. Hierbei sind die beiden typischen Muschelarten mitsamt der auf und in ihnen lebenden Organismen auf Grund ihrer Lebensweise an unterschiedliche Biotop angepasst. Beide Muscheln beherbergen Bakterien als Symbionten in ihren Kiemen, die Schwefelwasserstoff abbauen, um Energie für den Stoffwechsel zu gewinnen und organisches Gewebe aufzubauen.

Die Muschelgattung *Calypptogena* nimmt den Schwefelwasserstoff über den kräftigen Fuß auf, sie kann dadurch deutlich höhere Konzentrationen tolerieren als *Acharax*. Deshalb siedelt *Calypptogena* in unmittelbarer Umgebung der Gashydrate, wobei sie mit dem unteren Ende im Sediment sitzt.

Die Gattung *Acharax* lebt grabend und in größerer Entfernung von Gashydratvorkommen, wo die Schwefelwasserstoffgehalte niedriger sind. Das Tier versorgt

sich über eine Röhre mit sauerstoffreichem Ozeanwasser. Die Bakteriengattungen, hier durch *Beggiatoa* dargestellt, können unmittelbar an den Gashydrataustritten am Meeresboden existieren, wo die höchsten Gehalte an Schwefelwasserstoff anzutreffen sind.

Ein Konsortium von Mikro-Organismen im Sediment bildet den für den Fortbestand der Oasen wichtigen Schwefelwasserstoff. Sie bilden Zellkugeln von etwa zwei bis drei Tausendstel Millimeter Durchmesser und zeigen einen geschichteten Aufbau: methan-oxidierende Archaea werden von sulfat-reduzierenden Bakterien umgeben. Dieses Konsortium wurde erstmals am Hydratrücken vor Oregon nachgewiesen. Sie bilden einen Bioreaktor und versorgen die Oasen mit enormen Mengen an Schwefelwasserstoff, da beide Reaktanten – Methan aus den Gashydraten und Sulfat aus dem Meerwasser – in fast unerschöpflichen Mengen zur Verfügung stehen.

Bei der Methanoxidation und Sulfatreduktion fällt Kalk in verschiedenen Formen aus. So werden Transportkanäle von methanhaltigen Flüssigkeiten mit Kalkabscheidungen ausgekleidet. Diese bilden Schlote von wenigen Zentimetern bis zu einem Meter im Durchmesser. Die Porenräume zwischen den Sedimentpartikeln werden durch Kalk zuzementiert, wobei meist Wühlspuren von Organismen nachgezeichnet oder unregelmäßig geformte Körper gebildet werden.

Da Gashydrate nur im Gashydrat-Stabilitätsfeld (Abb. 3) existieren und die gashydratführenden Gesteinsformationen ihre Hydrate verlieren, wenn sie die Gashydratstabilitätszone verlassen, sind Gashydratkarbonate als fossile Belege für Gashydrate für Geologen von besonderem Interesse. Solche Karbonate sind in dem ursprünglichen Gashydratmilieu entstanden und bilden nicht nur die Gefüge von Gashydraten nach, sondern können geochemische Archive der Gashydratbildung und -rückbildung



darstellen. Allgegenwärtig bei der Gashydratbildung in Form von Adern und Durchdringsgefügen ist die Zerstörung des ursprünglichen Sedimentgefüges, welches zur Bildung von Sedimentklasten führt (siehe Abb.8 rechts), die in zahlreichen Fällen durch Karbonatausfällung im Zuge der anaeroben Methanoxidation verfestigt werden und in geologischer Hinsicht eine Gashydratbrekzie resultiert. So sind an vielen marinen oberflächennahen Gashydratstandorten Brekzien zu finden, deren Gefüge in zahlreichen Fällen durch Gashydratwachstum im Sediment entstanden ist. Weitere Gashydratkarbonate sind reine Aragonitpräzipitate, die in den Gashydratlagen wachsen (Abb.10). Sie bilden oft das Gefüge der ursprünglichen Gashydratlage nach. Neben den Gefügen belegt auch die Zusammensetzung der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotope, sowie Biomarkeranalysen der Gashydratkarbonate ihre Entstehung in Gashydratvorkommen nahe dem Meeresboden.

Auf dem Hydratrücken findet man besonders ausge dehnte Kalkabscheidungen. Über einen Zeitraum von mehreren tausend Jahren wurden methanhaltige Fluide aus tieferen Sedimenten herantransportiert, die Hydrate oder Kalke gebildet haben. Dadurch sind Kalkhügel, so genannte Chemoherde, entstanden, die viele Meter über den Meeresboden ragen und ähnlich den Korallenriffen aus sehr reinem Kalkstein bestehen.

### Gashydrate: Zement der Kontinentalhänge und Auslöser von Flutwellen

Gashydrate wirken im Porenraum von marinen Sedimenten als Zement und verfestigen dadurch den Meeresboden. Verstärkt wird diese Zementierung noch durch die oben erwähnte Kalkabscheidung. Bilden sich Gashydrate in frisch abgelagerten Sedimenten, verhindert die Zemen-

tierung jedoch, dass sich die Ablagerungen setzen und verfestigen. Werden dazu dann durch Druck- und Temperatur-Schwankungen die Gashydrate wieder zersetzt, so nimmt die Festigkeit stark ab und ein untermeerischer »Land«rutsch kann die Folge sein. Wie aus seismischen, bathymetrischen und Sidescan-Sonar-Kartierungen des Meeresbodens bekannt ist, treten an allen Kontinentalrändern Rutschungen unterschiedlicher Größenordnung auf. In den allermeisten Fällen kommen in diesen Partien der Kontinentalränder auch Gashydrate vor. Bis jetzt ist noch kein direkter Beleg für eine durch Gashydratzersetzung ausgelöste Rutschung bekannt. Beobachtungen weisen jedoch auf einen ursächlichen Zusammenhang hin, denn im Umfeld der Abrisskanten von Rutschungen lassen sich fast immer Spuren von Gas- und Fluidtransport aus dem Untergrund erkennen. Diese mögen auf Störungen hinweisen und könnten entweder die Sedimentfestigkeit beeinflussen oder als Gleitbahnen wirken. Der obere Kontinentalrand besitzt außerdem größere Hangneigungen von über 3 Grad, so dass bei Stabilitätsverlusten die Schwerkraft verstärkend wirkt.

Je flacher das Wasser und je geringer damit der Druck, umso größer ist der Volumenunterschied zwischen im Hydrat gebundenem und freiem Gas. So ist in 650 Metern Wassertiefe das Volumen an freiwerdendem Gas und Wasser dreimal höher als das ursprüngliche Gashydratvolumen. (Vergleiche auch das Verhältnis bei einem Druck von 1 Atmosphäre in Abb. 7). Durch den enormen Überdruck in den Poren, der durch die Volumenausdehnung entsteht, nimmt die Festigkeit des Sediments stark ab. Da der vorhandene Porenraum sehr groß ist, können sich die Ablagerungen stark verformen. Dies sind alles Faktoren, die submarine Rutschungen begünstigen.

Gashydrate können freigesetzt werden, wenn der auf ihnen lastende Druck abnimmt, zum Beispiel durch eine



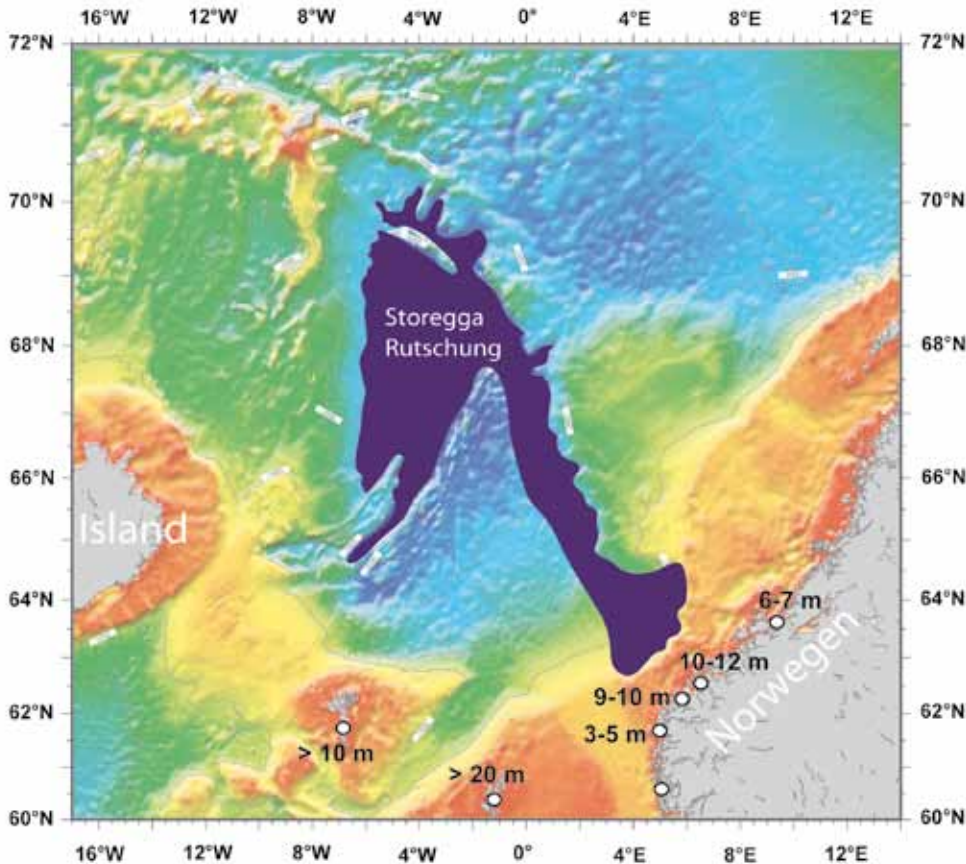


Abb. 11: Die Storegga Rutschung am norwegischen Kontinentalhang ist mit einem Gesamtvolumen von ca. 5.600 km<sup>3</sup> eine der größten Rutschungen. Die Rutschmasse verteilt sich über das tiefe Norwegen Becken entlang der Bodenmorphologie. Das Rutschungsereignis vor 8.000 Jahren führte zu einer Flutwelle, die im Bereich angrenzender Küsten zu einer Wellenhöhe bis zu 20 m geführt hat. Die Kreise und Zahlenangaben markieren Stellen geologischer Dokumentation der aufgelaufenen Flutwellenhöhe.

Das Rutschungsereignis ist eindrucksvoll beschrieben in dem Science Fiction Bestseller »Der Schwarm« von F. Schätzing; Kiepenheuer und Witsch, 2004.

langfristige Meeresspiegelabsenkung. So lag der Meeresspiegel während der Hochphase der letzten Vereisung, vor etwa 18.000 Jahren, global etwa 120 Meter tiefer als heute. Durch den niedrigeren Gesamtdruck wurde vermutlich Gashydrat freigesetzt, und der obere Kontinentalhang wurde instabil. In der Tat sind viele Rutschungsereignisse in dieser Zeit und auch bei früheren Tiefständen oder kurz danach erfolgt. Ein prominentes Beispiel dafür ist die Storegga Rutschung am Kontinentalhang vor Südnorwegen (Abb. 11). Dieses Ereignis ist in Ablagerungen von Flutwellen in norwegischen Fjorden dokumentiert. Die Storegga-Rutschmasse ist mit einem Gesamtvolumen von über 5.600 Kubikkilometern eine der größten bisher bekannten Rutschungen wobei eine starke Flutwelle verursacht wurde. Je nach Küstenmorphologie und Dichte der Bevölkerung in bedrohten Gebieten könnten derartige Flutwellen (= Tsunamis) heute erheblichen Schaden anrichten (s. Artikel von A. Kopf).

### Klimawirksamkeit

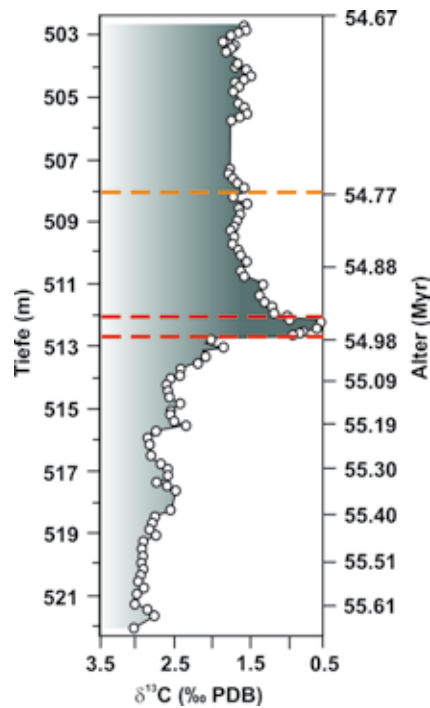
In der Atmosphäre wirkt Methan, ähnlich wie Kohlendioxid, als Treibhausgas – allerdings pro Molekül 30-mal stärker – und ist so an der globalen Erwärmung der Atmosphäre beteiligt. Der Kohlendioxid-Gehalt der Atmosphäre ist mit 760 Gigatonnen Kohlenstoff (Abb. 6) zwar von beträchtlicher Größe, gegenüber dem auf 10.000 Gigatonnen geschätzten Hydratvorkommen aber wesentlich kleiner. Würde ein relativ kleiner Anteil dieses Speichers

freigesetzt, hätte dies erhebliche Folgen. Solche Prozesse könnten in der Erdgeschichte einen Einfluss auf die Eiszeiten gehabt haben. Bei einer Erwärmung der Erde wird das in den Permafrostböden gespeicherte Hydrat freigesetzt. Dies heizt dem Treibhausklima noch mehr ein. Der daraus resultierende Meeresspiegelanstieg senkt aber die Wahrscheinlichkeit, dass ozeanische Gashydrate entweichen.

Verschiebt sich das Zirkulationsmuster der Ozeane, können sich regional die Temperaturen am Meeresboden ändern und so die Hydratstabilität beeinflussen. Je mehr Methan austritt, umso größer ist die Auswirkung auf das Klima. Oberflächennahe Hydratvorkommen sind solchen Änderungen am ehesten ausgesetzt und reagieren am empfindlichsten.

Die Folgen solch eines Ereignisses lassen sich über das Verhältnis der Kohlenstoff-Isotope feststellen. Methan enthält sehr viel mehr des leichteren <sup>12</sup>C, als dem normalen Verhältnis der Isotope entspricht. Entweichen größere Mengen an Methan, so verschiebt sich das Verhältnis in der Atmosphäre. Dies lässt sich auch für vergangene Ereignisse noch nachweisen. Aus der Paläoklimaforschung sind mehrere Episoden anomaler Erwärmung des Erdklimas bekannt, die möglicherweise über kurzzeitige Freisetzung von Methan aus Gashydrat erklärbar sind und ein stark abweichendes <sup>12</sup>C-Verhältnis aufweisen. Im späten Paläozän, circa 55 Millionen Jahren vor heute, wird über einen relativ kurzen Zeitraum von etwa 20.000 Jahren eine starke Kohlenstoff-Isotopenanomalie registriert. An-

Abb. 12: Verlauf des Kohlenstoff-isotopensignals aus Foraminiferenschalen über das spät-Paläozäne Klimaoptimum, etwa 55 Mill. Jahren vor heute. Die starke Zunahme des leichten  $^{12}\text{C}$  wird auf die Zumischung von Kohlenstoff aus Methanhydrat in die globale Umwelt zurückgeführt. Berechnungen zufolge ist ein Methanpuls von ca. 1 Gigatonne Kohlenstoff aus Gashydrat über 20.000 Jahre notwendig (gestrichelte rote Linien), um ein solch globales Signal zu verursachen. Ein Einschnitt der Faunenvergesellschaftungen im Ozean und an Land gehen mit diesem Puls in der Kohlenstoffisotopie einher, der langsam über einen Zeitraum von 200.000 Jahren wieder abklingt (obere gestrichelte rote Linie).



## Literaturhinweise

- Bohrmann, G., M. Ivanov et al. (2003): Mud volcanoes and gas hydrates in the Black Sea. *Geo-Marine Letters* 23:239-249
- Bohrmann, G. and M. Torres (2006): Gas hydrates in marine sediments. In: Schulz, H.D. and M. Zabel (Hrsg.), *Marine Geochemistry*. 481- 512, Springer.
- Han, X., Suess, E., Huang, Y., Wu N., G. Bohrmann, Su, X., Eisenhauer, A., Rehder, G., and Fang, Y. (2008): Jiulong methane reef: Microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea. *Marine Geology* 249, 243-256
- Paull, Ch. and W. Dillon (eds.) (2001): *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*. AGU Geophysical Monograph Series, 124 Washington, 315.
- Suess, E., G. Bohrmann, J. Greinert, E. Lausch (1999): *Brennendes Eis - Methanhydrat am Meeresgrund*. Spektrum der Wissenschaft 6, 62-73
- Suess, E. und M. Haeckel (2010): Gashydrate im Meeresboden. *Geographische Rundschau* 5, 22-29
- Allgemeine Informationen zum Thema Gashydrate: <http://www.gashydrat.de>
- Karte der weltweiten Verbreitung von natürlichen Gashydratvorkommen unter: <http://walrus.wr.usgs.gov/globalhydrate>.

dere Hinweise belegen, dass zu dieser Zeit beträchtlich erhöhte Temperaturen herrschten. Diese Anomalie ist weltweit in den karbonatischen und organischen Kohlenstoffspeichern nachweisbar. In Abbildung 12 ist ein zusammengesetzter Verlauf der C-Anomalie dargestellt, wie er in den Schalen verschiedener Foraminiferengattungen gemessen wurde. Man schätzt, dass etwa eine Gigatonne an Methan-Kohlenstoff aus Gashydraten in die Atmosphäre entwich, und das isotopisch leichte Methan zu Kohlendioxid oxidiert sein muss. Dies wurde unter anderem auch in den Pool anorganischen Karbonats im Ozean aufgenommen, aus dem die Foraminiferen das Karbonat für ihre Gehäuse beziehen. Bezeichnend ist das Abklingen dieses  $^{12}\text{C}$ -Pulses über ungefähr 200.000 Jahre, was im Einklang steht mit einer einmaligen Methan-Injektion. Neuerdings werden ähnliche  $^{12}\text{C}$ -Anomalien aus jurassischen, permotriassischen und präkambrischen Ablagerungen durch einen analogen Vorgang erklärt.



Erwin Suess ist Professor Emeritus der Christian-Albrechts-Universität in Kiel. Er forschte als Geochemiker am Leibniz-Institut für Meereswissenschaften (IFM-GEOMAR) in Kiel und war von 1995 bis 1999 Direktor des GEOMAR. Seit 2006 ist er Gastprofessor am College of Ocean and Atmospheric Science an der Oregon State University in Corvallis OR, USA.

Anschrift: Prof. Dr. E. Suess, M.Sc., Ph.D.  
Leibniz-Institut für Meereswissenschaften  
IFM-GEOMAR  
Wischhofstr. 1-3  
24148 Kiel

E-Mail: [esuess@ifm-geomar.de](mailto:esuess@ifm-geomar.de), [suess@onid.orst.edu](mailto:suess@onid.orst.edu)



Gerhard Bohrmann ist seit 2002 Hochschullehrer für Marine Geologie am MARUM, wo er eine Arbeitsgruppe »Ventgeologie« aufgebaut hat. Forschungsschwerpunkte sind Geologie submariner Fluidaustritte, Mineralpräzipitation und Zementation im Zuge biogeochemischer Prozesse von aktiven Cold Vents, Diagenese und Entwässerungsprozesse von Sedimenten der Kontinentalränder.

Anschrift: Prof. Dr. Gerhard Bohrmann  
MARUM – Zentrum für Marine  
Umweltwissenschaften  
Universität Bremen  
Klagenfurter Straße, 28359 Bremen

E-Mail: [gbohrmann@marum.de](mailto:gbohrmann@marum.de)